This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PAT-NO: JP403237181A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03237181 A

TITLE: ACRYLIC TACK AGENT COMPOSITION AND ADHESIVE TAPE,

LABEL

AND SHEET USING SAME

PUBN-DATE: October 23, 1991

INVENTOR-INFORMATION: NAME NAKAYAMA, MASARU OYAMA, YASUHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY SEKISUI CHEM CO LTD N/A

APPL-NO: JP02032835

APPL-DATE: February 14, 1990

INT-CL (IPC): C09J133/10, B32B007/12, C09J007/02

US-CL-CURRENT: 526/320

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in tack performance at severe low temperatures, thus suitable for adhesive tapes for frozen foods, tags for baggages, etc., by incorporating a specific (meth)acrylic copolymer with a specified amount of a polyfunctional group-contg. organic (organometallic) compound as crosslinking agent.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by incorporating (A)

100 pts.wt. of a polymer (pref. 400000-800000 in weightaverage molecular weight) produced by copolymerization between (1) 99. 9-95 wt.% of a 4-12C alkyl group-carrying (meth)acrylic alkyl ester (pref. 2-ethylhexyl acrylate) and (2) 0.1-5wt.% of a monoester (pref. hydroxyethyl acrylate) of hydroxyethyl (meth)acrylate and a dicarboxylic acid with (B) 0.001-5 pts.wt. of a polyfunctional group-carrying organic (organometallic) compound (e.g. epoxy resin) as crosslinking agent.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

@ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-237181

動Int. Cl. 5
 識別記号 庁内整理番号
 ②公開 平成3年(1991)10月23日
 C 09 J 133/10 B 32 B 7/12 6804-4F
 C 09 J 7/02 J J W
 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

図発明の名称 アクリル系粘着剤組成物及び粘着テープ、ラベル、シート

②特 願 平2-32835

20出 願 平2(1990)2月14日

@発 明 者 中 山 勝 京都府長岡京市神足3丁目13番19号

⑫発 明 者 大 山 康 彦 京都府京都市左京区净土寺南田町144番地

⑩出 頤 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

発明の名称

アクリル系粘着剤組成物及び粘着テープ、ラベ ル、シート

特許請求の範囲

- 1. 逆素数 4~12のアルキル基を有する(メタ) アクリル酸アルキルエステル99.9~95重量%と、 ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとジカ ルボン酸とのモノエステル0.1~5重量%とを 共重合した重合体100重量部に、架構剤として 多官能基を有する有機化合物又は有機金属化合 物0.001~5重量部を配合してなるアクリル系 粘着剤組成物。
- 2. 請求項1記載のアクリル系粘着剤組成物を用いた粘着テープ、ラベル、シート。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、特に厳しい低温での粘着性能に優れたアクリル系粘着剤組成物及び粘着テープ、 ラベル、シートに関する。

(従来の技術)

アクリル系粘着剤は、粘着力、凝集力などの 粘着性能及び耐候性、耐油性などに優れ、粘着 テープ、ラベル、シートなどの製造に広く使用 されている。

従来のアクリル系粘着剤には、 n ープチルアクリレート、 2 ーエチルヘキシルアクリレートなどのガラス転移点が比較的低く粘着性のポリマーを形成し得る(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、これに凝集力を向上させる成分として、アクリル酸やヒドロキシエチルアクリレートなどの官能基を有するモノマー、その他メタクリル酸メチルや酢酸ビニルなどのガラス転移点が比較的高いポリマーを形成し得るビニル系モノマーを共重合した重合体が使用されている。

(発明が解決しようとする課題)

ところが、この種の従来のアクリル系粘着剤 は、粘着力と凝集力とのバランスや高温での粘 着剤の流れや側面からのはみ出し等の問題から、 重合体のガラス転移温度を低くすることには限 界があり、そのガラス転移温度はせいぜい−20 で前後とされていた。

それゆえ、従来のアクリル系粘着剤を用いた 粘着テープ、ラベル、シートなどは、0℃~5 て程度の低温での使用では問題がないが、例え ば最近多くなっている-20℃~-40℃という厳 しい低温での保存や輸送では、タックとともに 粘着力が極端に低下して剝がれ易く、使用に充 分耐えられないという問題がある。

本発明は、上記の問題を解決するものであり、 その目的とするところは、厳しい低温での保存 や輸送にも充分に耐え得る粘着性能を有するア クリル系粘着剤組成物及び粘着テープ、ラベル、 シートを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明のアクリル系粘着剤組成物は、炭素数4~12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル99.9~95重量%と、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとジカルボン

テルにおいて、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの中では、ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。また、ジカルボン酸としては、琥珀酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のガラス転移点が低いポリマーを形成し得るモノマーが好適に用いられる。

なお、これらのモノマーには、(メタ) アクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、酢酸ビニル、スチレン、アクリルアミド、塩化ビニリデン等のガラス転移温度が比較的高いポリマーを形成し得るビニル系モノマーを、必要に応じて少量共重合させることができる。

しかして、重合体を構成する炭素数 4 ~12の アルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキ ルエステル成分は99.9~95重量%とされ、ヒド ロキシエチル(メタ)アクリレートとジカルボ ン酸とのモノエステル成分は0.1 ~ 5 重量%と される。 酸とのモノエステル0.1~5重量%とを共重合 した重合体100重量部に、架構剤として多官能 基を有する有機化合物又は有機金属化合物0.00 1~5重量部を配合してなる。

また、本発明の粘着テープ、ラベル、シートは、上記のアクリル系粘着剤組成物を用いることを特徴とする。以上の構成により前記の目的が達成される。

本発明に用いる炭素数 4 ~12のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、 n ーブチルアクリレート、 2 ーエチルヘキシルアクリレート、 イソオクチルアクリレート、 n ーオクチルアクリレート、 イソノニルアクリレート、 デシルメタクリレート、 ラウリルメタクリレート等のガラス 転移 広低く 粘着性のポリマーを形成し得るモノマーが 行適に用いられる。これらの中でも、 2 ーエチルヘキシルアクリレートが最も好ましい。

また、本発明に用いるヒドロキシエチル(メ
タ)アクリレートとジカルボン酸とのモノエス

その理由は、上記の(メタ)アクリル酸アルキルエステル成分が99.9重量%を越え、貼着剤のモノエステル成分が0.1 重量%未満では、貼着剤の凝集力が低下し被着体へのはみ出し等が発生しての低面からのはみ出しなどの打ちに、シードないののである。逆になが95重量%を拡着テープ。からである。逆になが95重量%を対すった場合に、エステル成分が5重量%を対すると、モノマかが2.2 重量%に対すが発生し、これを知いからである。

その他のビニル系モノマー成分は、必要に応 じて用いられるものであり、上記の主要成分と の関係から、4.9 重量%以下とされる。

上記の各モノマー成分からなる重合体は、一般にベンソイルパーオキサイ、アゾイソプチロニトリル等の熱重合開始剤を用いる常法の溶液重合や塊状重合、或いは過硫酸カリウム等の熱

重合開始剤を用いる常法の乳化重合で得ること ができる。また、光熱重合開始剤を用いて光又 は放射線を照射して得ることもできる。

かかる重合体の分子量は、重量平均分子量(GPC法で測定)で20~100万に調節するのが好ましく、より好ましくは40~80万に調節される。分子量を調節するために、ラウリルメルカプタン等の連額移動剤を使用してもよい。

そして、この重合体のガラス転移温度は-25 で以下に調節するのが好ましく、より好ましく は-35で以下に調節される。上記のガラス転移 温度が-25でよりも高くなると、-20で~-40 でという厳しい低温で粘着性能が低下していく。

ここでいうガラス転移温度は、粘弾性スペクトロメーター(例えば、岩本製作所開製)により上記度合体の動的粘弾性挙動を周波数10Hzにて測定し、その貯蔵弾性率と損失弾性率との比(tan 8)である損失正接曲線のピークを示す温度で表したものである。

さらに、本発明においては、上記の重合体に、

架橋利として多官能基を有する有機化合物又は 有機金属化合物が配合される。このような架橋 剤としては、上記重合体のカルボキシル基又は 水酸基と反応し得るエボキシ樹脂、ポリイソシ アネート、メラミン樹脂、アルキルエーテル化 メラミン樹脂、尿素樹脂、多価金属塩、金属キ レート、アジリジン化合物等が用いられる。

かかる架橋剤は、重合体100 重量部に対して 0.001 ~5 重量部が配合される。架橋剤の配合 量が0.001 重量部未満の場合は、凝集力が不足 する。逆に、架橋剤の配合量が5 重量部を越え る場合は、粘着力やタックが低下する。

なお、必要に応じて、炭酸カルシウム、酸化 チタン等の充填剤や増量剤、その他一般に用い られているテルベン系、ロジン系、石油樹脂系 等の粘着付与樹脂を少量配合してもよい。しか し、これらの配合剤は、一般に粘着剤のガラス 転移温度の上昇を伴い、低温特性が低下する傾 向があるので、できるだけ配合しないほうがよ い。

このようにして、本発明のアクリル系粘着剤 組成物が得られる。

そして、この粘着剤組成物は、例えば、有機溶剤に溶解された溶液として、これを紙、織布、不機布、セロハン、各種プラスチックフィルム、発泡シート、金属箔等の支持体に塗布し、例えば80~120 ℃程度の温度で数分間加熱乾燥することにより重合体を架構剤により架構させ、それにより支持体に粘着剤の層が設けられた粘着テープ、ラベル、シートが得られる。

また、上記の粘着剤組成物の溶液を、紙、繊布、不繊布に含浸させ、上記と同様にして架構させ、それにより紙、繊布、不繊布に粘着剤が含没された粘着テープ、ラベル、シートが得られる。また、上記の粘着剤組成物の溶液を、剝離性の支持体に塗布し、前記と同様にして架構させ、それにより剝離性の支持体に粘着剤の層が設けられた粘着テープ、ラベル、シートが得られる。

このようにして、本発明の粘着テープ、ラベ

ル、シートが得られる。

本発明のアクリル系粘着剤組成物は、炭素数4~12のアルルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル成分99.9~95重量%と、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとジカルボン酸とのモノエステル成分0.1~5重量%とを構成成分とする重合体を用いる点で、従来技術に比べ特異である。

すなわち、上記の重合体に、その構成成分としてヒドロキシエチル(メタ) アクリレートとジカルボン酸とのモノエステル成分0.1~5重量%が含有されていると、主成分である上記の(メタ) アクリル酸アルキルエステル成分の有する低いガラス転移温度を殆ど維持したままで、上記重合体に凝集力を付与することができる。

そして、この凝集力が付与された重合体100 重量部に対して多官能基を有する有機化合物又 は有機金属化合物からなる架構剤を0.001 ~5 重量部配合し加熱することにより、重合体の残 存カルボキシル基と架槽剤の官能基とが反応す る。それにより特に厳しい低温での粘着性と凝 集性との良好なバランスとタックとが発現する。

また、このようなアクリル系粘着剤組成物を 用いた本発明の粘着テープ、ラベル、シートも、 上記と同様に特に厳しい低温での粘着性と凝集 性との良好なバランスとタックとが発現する。 (実施例)

以下、本発明の実施例及び比較例を示す。なお、アクリル系粘着剤組成物の粘着性能は、次の方法により評価した。

(1) 試験片の作成

製造したアクリル系粘着剤組成物の溶液を、 乾燥後の糊厚が約25μmになるように剝離ライナー上に塗布し、100 でで3分間加熱乾燥した 後、これをポリエチレン製の合成紙からなる支持体(基材)に転写し、その後40でで7時間加 熱エージングして粘着テープを作成した。この 粘着テープについて粘着性能(粘着力、保持力、 タック)を測定した。

(2)粘着力の測定

JIS 2 0237 に準拠し、上記粘着テープの試験 片の粘着面が上を向くように、30度の傾斜角度 を持ったステンレス板に固定し、23℃及び-10 ℃の雰囲気温度で、上記の粘着テープの試験片 (最さ100 mm) の粘着面に、非粘着の助走路が 100 mmとなる位置より鋼球を転がし、粘着面で 停止する鋼球の最大径(鋼球の径は2~32/32 インチで、その32倍の数値)でボールタック値 を身す。

(5) プローブタックの測定

上記粘着テープの試験片の粘着面が上を向くように、水平なステンレス板に固定し、 -30℃の雰囲気温度で、上記の粘着テープの試験片の粘着面に、鋼製円柱型プローブ(長さ10mm×直径11mm)の曲面をその自重で0.5 秒間接触させ、このプローブを持ち上げる時の最大荷重(8/円柱10mm長)をばね秤で測定し、これをプローブタック値とする。

実施例1

1 2 のセパラブルフラスコに、2 -エチルへ

JIS 2 0237に準拠し、上記粘着テープの試験 片(幅10mm、長さ 300mm)の一端から長さ 120 mmの部分を、2 kgのローラーで一往復させて研 磨されたステンレス板(SP)及びポリエチレ ン板(PE)に23 での温度で貼り付け、23 で及 びー30 での雰囲気温度で、この粘着テープの他 端をインストロン引張試験機で300 mm/minの速 度で180 度角反対方向に引剝がし、その時の引 き剝がし抗力(g/25mm幅)を測定した。

(3)保持力の測定

JIS Z 0237に準拠し、上記帖着テープの試験 片(幅25mm)の一端部分を、研磨されたスチール板(SP)に23℃の温度で、接着面積が幅25mm、長さ25mmとなるように2kgのローラで一往復させて貼り付け、これに荷重1kgの重りをテープ下端に固定し、40℃の雰囲気温度で吊し、粘着テープが落下するまでの時間を測定し、24時間で落下しない場合は、ずれた距離(mm)を測定した。

(4)ポールタックの測定

キシルアクリレート97重量部とヒドロキシエチルアクリレートと琥珀酸とのモノエステル(HOA-MS: 共栄社油脂工業(報製)3重量部と、酢酸エチル100重量部とラウリルメルカプタン0.15重量部とを添加し、均一に混合した後昇温し、酢酸エチルの運流下にてアゾイソプチロニトリルを1時間毎に0.01重量部滴下して6時間常法により共重合を行った。

得られた共重合体溶液において、固形分の共 重合体は、2-エチルヘキシルアクリレート成 分97度量%とヒドロキシエチルアクリレートト 琥珀酸とのモノエステル(HOA-MS)成分 3重量%とからなり、その重量平均分子量が52 万、ガラス転移温度が一40℃であった。なお、 重量平均分子量はゲル透過クロマトグラフィー で測定し、ガラス転移温度は粘弾性スペクトロ メーター(岩本製作所翻製)で測定した。

この共重合体溶液の重合体固形分100 重量部 に対して、架橋剤としてアルミニウムアセチル アセトネート0.25重量部を少量の酢酸エチルに 溶かして均一に混合してアクリル系粘着剤組成 物の溶液(重合体固形分50重量%)を調製した。

このアクリル系粘着剤組成物の溶液について、 前記の方法で上質紙を支持体(基材)とした粘 着テープの試験片を作り、その粘着性能(粘着 力、保持力、タック)を測定した。その結果を 第1表に示す。

実施例 2

実施例1と同様な常法の溶液重合により、2 ーエチルヘキシルアクリレート成分97重量%と ヒドロキシエチルアクリレートとフタル酸との モノエステル(HOA-MPL:共栄社油脂工 業(報製)成分3重量%とからなり、その重量平 均分子量が53万、ガラス転移温度が-42℃の重 合体の酢酸エチル溶液(重合体固形分50重量%) を製造した。

この溶液の重合体固形分100 重量部に対して、 架橋剤としてトルエンジイソシアネート0.5 重 量部を少量の酢酸エチルに溶かして均一に混合 してアクリル系粘着剤組成物の溶液を調製した。

> の結果を第1表に示す。 <u>比較例2</u>

常法の溶液重合により、2-エチルヘキシルアクリレート成分96.5重量%とアクリル酸成分3重量%と2-ヒドロキシエチルメタクリレート成分0.5 重量部とからなり、重量平均分子量が75万、ガラス転移温度が-24℃の重合体の酢酸エチル溶液(重合体固形分50重量%)を製造した。

この溶液の重合体固形分100 重量部に対して、 架構剤としてトルエンジイソシアネート0.5 重 量部を少量の酢酸エチルに溶かして均一に混合 してアクリル系粘着剤組成物の溶液を調製した。

このアクリル系粘着剤組成物の溶液について、 前記の方法でポリエチレン製の合成紙を支持体 (基材)とした粘着テープの試験片を作り、そ の粘着性能(粘着力、保持力、タック)を測定 した。その結果を第1表に示す。

なお、衷中で*印を付した数値は、粘着剤が 硬くなってぎざぎざになって(スリップスチッ

前記の方法でポリエチレン製の合成紙を支持体(基材)とした粘着テープの試験片を作り、その粘着性能(粘着力、保持力、タック)を測定した。その結果を第1表に示す。

比較例1

実施例1と同様な常法の溶液重合により、nープチルアクリレート成分96重量%とアクリル酸成分4重量%とからなり、重量平均分子量が62万、ガラス転移温度が-23℃の重合体の酢酸エチル溶液(重合体固形分50重量%)を製造した。

この溶液の重合体固形分100 重量部に対して、 架橋剤としてアルミニウムアセチルアセトネート0.25重量部を少量の酢酸エチルに溶かして均 一に混合してアクリル系粘着剤組成物の溶液を 調製した。

このアクリル系粘着剤組成物の溶液について、 前記の方法でポリエチレン製の合成紙を支持体 とした粘着テープの試験片を作り、その粘着性 能(粘着力、保持力、タック)を測定した。そ このアクリル系粘着剤組成物の溶液について、 前記の方法でポリエチレン製の合成紙を支持体 (基材)とした粘着テープの試験片を作り、そ の粘着性能(粘着力、保持力、タック)を測定 した。その結果を第1表に示す。

実施例3

実施例1と同様な常法の溶液重合により、2 ーエチルヘキシルアクリレート成分97重量%と ヒドロキシエチルアクリレートとヘキサヒドロ フタル酸とのモノエステル(HOAーHH:共 栄祉油脂工業瞬製)成分3重量%とからなり、 その重量平均分子量が48万、ガラス転移温度が ー43℃の重合体の酢酸エチル溶液(重合体固形 分50重量%)を製造した。

この溶液の重合体固形分100 重量部に対して、 架橋剤としてアルミニウムアセチルアセトネート0.25重量部を少量の酢酸エチルに溶かして均 一に混合してアクリル系粘着剤組成物の溶液を 調製した。

このアクリル系粘着剤組成物の溶液について、

クという) 剝離したこと意味し、数値のばらつきが非常に大きい。

以上の実施例及び比較例から、実施例のアクリル系粘着剤組成物及び粘着テープは、比較例のアクリル系粘着剤組成物及び粘着テープに比べ、常態では勿論のこと、例えば一30℃の厳しい低温下でも良好な粘着性能を保持していることがわかる。

特に、比較例に比べ、厳しい低温下でのPE 粘着力においてスリップスチックが発生せず、 このことからPE(ポリエチレン)製の包装資 材が多く使用されている冷凍包装用の粘着テー プ、ラベル、シートとして好適であることがわ かる。

また、実施例1、2、3における粘着テープを、80℃の高温で1週間保管して変化を観察したが、粘着剤の流れや側面からのはみ出し等の不具合はなく、耐熱性もすぐれている。また、打抜きによるラベル加工適性にも問題はなかった。

第1表

		実施例1	実施例 2	実施例3	比較例1	比較例 2
	2 - エチルヘキシルアクリレート成分(%) n - ブチルアクリレート成分(%)	97	97 —	97 —	- 96	96.5 -
重	HOA-MS成分(%) HOA-MPL成分(%)	3 _	- 3 ·	_	_	-
合	H O A ー H H 成分(%) アクリル酸成分(%)	_		3 _	- 4	_ 3
#	ファッル酸以ガ (M) 2-ヒドロキシエチルメタクリレート成分 (%)		_	_		0.5
	ガラス転移温度 (で) 重量平均分子量 (万)	- 40 52	- 42 53	- 43 48	- 23 62	- 24 75
粘着	重合体の配合量(重量部) 架構剤の配合量(重量部)	100	100	100	100	100
荆	アルミニウムアセチルアセトネート トルエンジイソシアネート	0.25 -	0.5	0.25 -	0.25	0.5
粘	S P 粘着力(g /25 m) 23℃ -30℃	800 基材破れ	450 1500	750 基材破れ	600 1400	680 1500
着	P E 粘着力(g / 25 mm) 23℃ - 30℃	600 200	250 200	550 200	* 500 * 0~ 400	* ₀ ~400
性	S P 保持力 (■) 40℃ ボールタック 23℃	ずれ無し 18	ずれ無し 19	ずれ無し 19	ずれ無し 11	ずれ0.2 7
能	- 10℃ プローブタック(g/10 mm) - 30℃	6 1,10	7 110	7 120	3 0	4 0

HOA-MS :ヒドロキシェチルアクリレートと琥珀酸とのモノエステル(共栄社油脂工業機製)

HOA-MPL:ヒドロキシエチルアクリレートとフタル酸とのモノエステル(共栄社油脂工業制製)

HOA-HH :ヒドロキシエチルアクリレートとヘキサヒドロフタル酸とのモノエステル (共栄社油脂工業剱製)

(発明の効果)

上述の通り、本発明のアクリル系粘着剤組成物は、炭素数4~12のアルルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル成分99.9~95重量%とヒドロキシェチル(メタ)アクリレートとジカルボン酸とのモノエステル成分0.1~5重量%とを共電合した重合体100重量部に、保護対象により低いガラス転移温度が維持され、例えば~20℃~~40℃という特に厳しい低温での保存や輸送にも充分に耐え得る粘着性能を有する粘着剤を得ることができる。

また、上記のアクリル系粘着剤組成物を用いた本発明の粘着テープ、ラベル、シートも、上記と同様に例えばー20℃~-40℃という特に厳しい低温での保存や輸送にも充分に耐え得る粘着性能を有するものとなり、近年、急速に増加している冷凍宅配便や冷凍食品の包装用粘着テープ、荷札用又は値札用粘着ラベルとして好適

に使用され得る。

特許出顧人 租水化学工業株式会社 代表者 廣田 馨